

Title: Manufacture of cyclic polyester oligomers and high-molecular weight polyesters from the oligomers

Inventor (Author): Honda, Keisuke; Ichikawa, Tomoko; Aoyama, Masatoshi

Location: Japan,

Assignee: Toray Industries, Inc.

Patent: Japan Kokai Tokkyo Koho ; JP 2002293903 A2 **Date:** 20021009

Application: JP 200192794 (20010328)

Pages: 6 pp.

CODEN: JKXXAF

Language: Japanese

Class: C08G-063/78A

Abstract:

High-mol. wt. polyesters are manufd. by esterification of 1 mol dicarboxylic acids with 1.0-1.6 mol diols, cyclization of the resulting linear oligomers, and ring-opening polymn. of the cyclic oligomers in the presence of catalysts. Thus, a slurry of 16.6:8.2 wt. parts terephthalic acid-ethylene glycol mixt. was continuously esterified and cyclized in the presence of $Ti(OCHMe_2)_4$ in α -methylnaphthalene to give a cyclic oligomer, which was polymd. with PET chips in the presence of $Ti(OCHMe_2)_4$ in a twin screw extruder to give PET with $[\eta]$ 1.31 at 25.degree.. (Abstract ordered from CAS)

Section:

CA237003 Plastics Manufacture and Processing

Identifiers: cyclic PET oligomer manuf, ring opening cyclization polyester manuf

Descriptors:

Polyesters, preparation ...

block; manuf. of high-mol. wt. polyesters by ring-opening polymn. of cyclic polyester oligomers

Polyesters, preparation ...

cyclized, oligomeric; manuf. of high-mol. wt. polyesters by ring-opening polymn. of cyclic polyester oligomers

Polyesters, preparation ...

manuf. of high-mol. wt. polyesters by ring-opening polymn. of cyclic polyester oligomers

Polymerization ...

oligomerization; manuf. of high-mol. wt. polyesters by ring-opening polymn. of cyclic polyester oligomers

Polymerization ...

ring-opening; manuf. of high-mol. wt. polyesters by ring-opening polymn. of cyclic polyester oligomers

CAS Registry Numbers:

9022-20-2DP 24968-12-5DP 25038-59-9DP 25610-17-7DP 26062-94-2DP cyclized, oligomeric; manuf. of high-mol. wt. polyesters by ring-opening polymn. of cyclic polyester oligomers
25610-17-7P 127748-74-7P manuf. of high-mol. wt. polyesters by ring-opening polymn. of cyclic polyester oligomers
25038-59-9P preparation, manuf. of high-mol. wt. polyesters by ring-opening polymn. of cyclic polyester oligomers

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-293903
(P2002-293903A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002.10.9)

(51) Int.Cl.
C 0 8 G 63/78

識別記号

F I
C 0 8 G 63/78

キーワード(参考)
4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-92794(P2001-92794)

(22) 出願日 平成13年3月28日 (2001.3.28)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 本田 圭介

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内

(72) 発明者 市川 智子

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内

(72) 発明者 青山 雅俊

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 環状ポリエステルオリゴマーの製造方法、およびポリエステルの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高重合度ポリエステルの製造において、従来公知の製造方法に比べ、経済性が高められた環状ポリエステルオリゴマーの製造方法。

【解決手段】 環状ポリエステルオリゴマーの製造において、ジカルボン酸とジオールとのエステル化反応を行う際のジオール成分/ジカルボン酸成分の仕込みモル比が1.0~1.6となる範囲にある直鎖状ポリエステルオリゴマーを用いることを特徴とする環状ポリエステルオリゴマーの製造方法。更に、得られた環状ポリエステルオリゴマーを開環重合して、ポリエステルの製造する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ジカルボン酸成分とジオール成分とのエステル化反応を仕込みモル比(ジオール成分/ジカルボン酸成分)1.0~1.6で行い、直鎖状ポリエステルオリゴマーを得て、該直鎖状ポリエステルオリゴマーから環状ポリエステルオリゴマーを製造する方法。

【請求項2】直鎖状ポリエステルオリゴマーの平均重合度が2~30であることを特徴とする請求項1記載の環状ポリエステルオリゴマーの製造方法。

【請求項3】エステル化反応を行うジオール成分が、主として、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオールから選ばれる少なくとも1種である請求項1または2記載の環状ポリエステルオリゴマーの製造方法。

【請求項4】請求項1~3のいずれか1項記載の環状ポリエステルオリゴマーを環状ポリエステルオリゴマー用触媒と接触せしめて開環重合してポリエステルを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ジカルボン酸とジオールとのエステル化反応から得られる直鎖状ポリエステルオリゴマーを用いた環状ポリエステルオリゴマーの経済的な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエステルは、その優れた性質のゆえに、繊維用、フィルム用、ボトル用をはじめ広く種々の分野で用いられている。なかでもポリアルキレンテレフタレートは機械的強度、化学特性、寸法安定性等に優れ、好適に使用されている。また、その中でも、例えば産業資材用途の繊維には高い強度が要求されており、ポリアルキレンテレフタレートを高分子量化することによって繊維強度を向上させる方法が提案されている。

【0003】一般にポリアルキレンテレフタレートは、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とアルキレングリコールから製造されるが、高分子量のポリマーを製造する商業的なプロセスでは、熔融重合を行った後、固相重合により高重合度化する方法が広く用いられている。しかしながら、固相重合により高重合度化する方法は以下に述べるような幾つかの好ましくない特性を有している。

【0004】例えば、固相重合を行うにはポリエステルチップの乾燥工程等の設備上のコストアップが大きく、また、チップの滞留時間が長いことから、その生産性を大きく改善することが求められている。

【0005】このような課題に対して、例えばWO96/22319号公報では、熔融状態にある重合度5~35のポリエチレンテレフタレートプレポリマーを、120~210℃で冷却し、ペレット化と同時に結晶化させるか、または、重合度5~35のペレット状の非晶質ポ

リエチレンテレフタレートプレポリマーを120~210℃に急速に加熱して結晶化させたポリエチレンテレフタレートプレポリマーを230~240℃で固相重合を行う方法が提案されている。これにより、熔融重縮合工程を省略して固相重合を行うことで、設備費の低減を提案している。しかし、熔融重縮合を省略することによる設備費の低減にはなっているものの、ポリエチレンテレフタレートを高重合度化させるためには、固相重合工程にてかなりの反応時間を有するため、従来の生産性を改善するには不十分である。

【0006】一方、環状ポリエステルオリゴマーを用いた開環重合反応が注目を集めている。例えば、マクロモレキューズ(ブルネル、31(4782)、1998)(Macromolecules(Daniel J. Brunelle, 31(4782), 1998))に掲載されている環状ポリエステルオリゴマーの開環重合に関して、極めて短時間に高重合度化したポリマーが得られることを報告している。該報告においては、ジオールと塩化テレフタロイルを原料に用いて立体障害のないアミン触媒存在下で縮合させることによって環状ポリエステルオリゴマーが調製されている。しかし、アミン触媒及び塩化テレフタロイルのような腐食性の酸塩化物を用いる従来法は、環境面で不利な塩化物を要求すると共に、副生物のアミン塩の形成に関わって高価な再循環段階を要求するので好ましくない。

【0007】また、特開平8-225633号公報に提案されている大環状ポリエステルオリゴマーは、低粘度を示し、緻密な繊維性プレフォームに容易に含浸し得ることから複合材用のマトリクスとして注目されている。また、大環状ポリエステルオリゴマーは、得られるポリマーよりもかなり低い温度で熔融し重合することから、熔融流れ、重合及び結晶化が等温的に生じし得るので、熱的なリサイクルに要求される時間、経費及び工具が少なく済むことが挙げられている。しかしながら、環状ポリエステルオリゴマーの原料となる直鎖状ポリエステルオリゴマーの原料合成に関して、ジメチルテレフタレートとブタンジオールが開示されているに過ぎず、高価な原料であるジメチルテレフタレートを用いることは、固相重合を用いた従来技術の経済性及び生産性を改善するには不十分である。また、ジメチルテレフタレートを原料に用いた場合、ジオール成分/ジカルボン酸誘導体成分の仕込みモル比を1.6よりも低くすると反応性が低下するため好ましくない。一方、仕込みモル比を1.6よりも高くすると得られる直鎖状ポリエステルオリゴマーの平均重合度は低下するため、好ましい平均重合度まで到達するためには過剰のジオールを除去する必要があり、結局生産性が低下し、経済的に好ましくない。

【0008】また、特開平9-296036号公報に提案されている大環状ポリエステルオリゴマーの製造方法は、直鎖状のポリエステルを酸素も水も実質的に含まない有機溶剤及び解重合触媒と接触させることによって直

鎖状ポリエステルを解重合して生成せしめるものである。しかし、従来公知のアミン触媒及び塩化テレフタロイルのような腐食性の酸塩化物を用いていないことから環境面で有利であるものの、直鎖状ポリエステルを解重合することにより環状ポリエステルオリゴマーを得る方法では、反応制御が困難となり、安定的に生産するためには付帯する設備費が必要となり、経済性を改善するには不十分である。

【0009】上記のような背景から、高重合度ポリエステルの経済的に得ることが求められている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記の環状ポリエステルオリゴマーの合成における欠点を解消して、経済的な環状ポリエステルオリゴマーの製造方法を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記した本発明の目的は、ジカルボン酸とジオールとのエステル化反応を仕込みモル比(ジオール成分/ジカルボン酸成分)1.0～1.6で行い、直鎖状ポリエステルオリゴマーを得て、該直鎖状ポリエステルオリゴマーから環状ポリエステルオリゴマー、およびポリエステルの製造する方法により達成される。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のエステル化反応に用いるジカルボン酸成分として、具体的にはテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸等が挙げられる。また、ジオール成分として、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。

【0013】本発明で得られるポリエステルとして、具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキセンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリエチレン-1,2-ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレートなどが挙げられる。なかでも汎用的に用いられているポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、または主としてポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートからなるポリエステル共重合体において好適である。

【0014】本発明で得られるポリエステルは、繊維、フィルム、ボトル等の成形品として用いることが可能な

ものであれば特に限定はない。

【0015】また、これらのポリエステルには、共重合成分としてアジピン酸、イソフタル酸、セバシン酸、フタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸等のジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリプロピレングリコール等のジオキシ化合物、p-(β -オキシエトキシ)安息香酸、乳酸等のオキシカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体等を共重合してもよい。

【0016】本発明のエステル化反応の仕込みモル比(ジオール成分/ジカルボン酸成分)は1.0～1.6とすることが必要である。ここで、ジオール成分/ジカルボン酸成分の仕込みモル比が1.0より低い場合はエステル化反応が時間が長くなることから生産性が低下し好ましくない。一方、仕込みモル比が1.6より高い場合には、エステル化反応により得られる直鎖状ポリエステルオリゴマーの平均重合度が低くなり、高重合度ポリエステルの提供する環状ポリエステルオリゴマーは得られない。また、好ましい平均重合度にするためには、過剰なジオール成分を除去する工程が必要となるため、結局生産性が低下する。ジオール成分/ジカルボン酸成分の仕込みモル比は、より好ましくは1.1～1.5、さらに好ましくは1.25～1.40である。

【0017】本発明の環状ポリエステルオリゴマーの製造方法において、直鎖状ポリエステルオリゴマーが連続重合プロセスで得られることが好ましい。ここで、連続重合プロセスとは、従来公知のエステル化反応槽、予備重合槽及び最終重合槽の3槽以上からなるものであり、エステル化反応が実質的に終了するエステル化反応槽を経由した直鎖状ポリエステルオリゴマーであり、その後の予備重合槽を経由した直鎖状ポリエステルオリゴマーでもよい。ここで、予備重合槽における重縮合反応の方法は、従来公知のいずれの方法を適用しても良く、例えば、反応物を昇温するとともに減圧して脱離してくるジオール成分及びその他の副生物等を除去しながら所定の重合度まで高める方法や、反応系を減圧にする代わりに不活性ガスを吹き込み、重合度を高める方法等を適用することができる。

【0018】また、本発明の直鎖状ポリエステルオリゴマーの平均重合度は2～30であることが好ましく、より好ましくは2～10であり、さらに好ましくは2.5～4.0である。好ましい直鎖状ポリエステルオリゴマーを得るためには、連続重合プロセスにおけるエステル化反応槽を経由したものをを用いることがより好ましい。かかる連続重合プロセスに関しては、従来既知の溶融重縮合工程を行う連続重合装置において、エステル化反応槽と予備重合槽との間の反応物移液配管に分岐管を設置しておき、ギアポンプ等にて移液量を制御する方法でも良い。

【0019】本発明においては、直鎖状ポリエステルオリゴマーを生成するまでの任意の時点で反応系へエステル化触媒を添加せしめることで、さらにエステル化反応の反応速度を向上させることができる。具体的なエステル化触媒の化合物としては、従来公知の種々の物を用いることができ、特にエステル化触媒能を有することが知られているスズ化合物及び／またはチタン化合物が好ましい。なお、直鎖状ポリエステルオリゴマーを生成するまでの任意の時点とは、ジカルボン酸とジオールのスラリー調製時及びエステル化反応工程における任意の時点を指す。

【0020】スズ化合物としては、ジブチルスズオキシド、塩化第一スズ、オクチル酸スズ、ラウリル酸スズ、モノブチルヒドロキシルスズオキシド等が挙げられる。これらスズ化合物には、複数のスズ化合物分子が会合したり、若干の変化を伴ってオリゴマー化したものも含むことができる。

【0021】また、チタン化合物としては、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラステアリルチタネート、シュウ酸チタニルカリウム、シュウ酸チタニルリチウム等が挙げられる。特にその中でも、チタン化合物を主たる金属元素とする複合酸化物及びチタン化合物を主たる金属元素とするキレート剤含有化合物が好ましい。ここで、チタン化合物を主たる金属元素とする複合酸化物とは、例えばチタンアルコキシド化合物と、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、ゲルマニウム等のアルコキシド化合物から配位化学ゾル・ゲル法により製造されるが、特に限定されるものではない。また、チタン化合物を主たる金属元素とするキレート剤含有化合物とは、例えばエチレンジアミン4酢酸、ヒドロキシエチルイミノ2酢酸、ジエチレントリアミン5酢酸、トリエチレントトラミン6酢酸、クエン酸、マレイン酸またはこれらの混合物等のキレート剤を含有するチタン化合物であるが、特に限定されるものではない。

【0022】なお、エステル化触媒の添加量は、得られるポリマーに対して金属重量で、0.0001重量%～0.2重量%であることが、エステル化反応の反応速度及び最終的に得られるポリマーの色調の点から好ましく、0.0005重量%～0.1重量%であることがさらに好ましい。

【0023】本発明の特定の直鎖状ポリエステルオリゴマーを用いれば、環状ポリエステルオリゴマーの製造方法に関しては、従来公知の方法に行っても良く、特に限定されない。

【0024】例えば、ポリマーレターズ（ハンプ、5（1057）、1967）（Polymer Letters (F. Lynn Hambley, 5(1057), 1967)）に掲載されている環状ポリエステルオリゴマーの合成方法において、溶媒として α -メチルナフタレンを、環化触媒としてテトライソプロピル

チタネートを用いることを報告している。また、特開平8-225633号公報では、溶媒としてオルト-メターまたはパラ-テルフェニル等のような炭化水素を、環化触媒として有機スズ化合物、及びまたはテトラブチルチタネートのようなテトラアルコキシチタネート等を用いることを提案している。よって、本発明にて用いられる溶媒としては、 α -メチルナフタレン、オルト-メターまたはパラ-テルフェニル等のような炭化水素を用いれば良く、環化触媒としては有機スズ化合物、及びまたはテトラアルコキシチタネート等を用いれば良く、特に限定されるものではない。また、環化触媒の添加量は、得られるポリマーに対して金属重量で、0.01重量%～2重量%であることが、環化反応の反応速度及び経済性の点から好ましく、0.1重量%～1重量%であることがさらに好ましい。

【0025】本発明の製造方法により得られる環状ポリエステルオリゴマーは、実質的に純粋であり、純度60%以上である。

【0026】本発明の環状ポリエステルオリゴマーを用いた開環重合によりポリエステルを製造するに際して、環状ポリエステルオリゴマーを環状ポリエステルオリゴマー用触媒と接触せしめても良く、特に限定されない。

【0027】例えば、米国特許第5039783号公報、第5214158号公報及び第5231161号公報に記載されている各種の有機スズ化合物及びチタネートエステルを環状ポリエステルオリゴマー用触媒として用いても良く、特開平8-253573号公報にて提案されている、ジ-（1-ブチル）-2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオキシチタネート、ビス（2, 2-ジメチル-1, 3-プロピレン）チタネートまたは1-（1-ブトキシ）-4-メチル-2, 6, 7-トリオキサ-1-チタナビスクロ[2, 2, 2]オクタンのような環状チタン触媒を環状ポリエステルオリゴマー用触媒として用いても良い。また、マクロモレキュース（ヨーク、33（3594）、2000）（Macromolecules (J. H. Youk, 33(3594), 2000)）に記載されているアンチモン化合物及びビスマス化合物を環状ポリエステルオリゴマー用触媒として用いても良く、特に限定されない。

【0028】また、環状ポリエステルオリゴマー用触媒の添加量は、得られるポリマーに対して金属重量で、0.0001重量%～1重量%であることが、開環重合の反応速度及び生成するポリマーの重合度の点から好ましく、0.001重量%～0.3重量%であることがさらに好ましい。

【0029】本発明の環状ポリエステルオリゴマーを環状ポリエステルオリゴマー用触媒と接触させる際には、160～320℃の温度が好ましく、環状ポリエステルオリゴマーの溶解性を高めるため、溶融状態にある熱可塑性ポリマーと混合し、重合を行っても良い。熱可塑性ポリマーとしては、付加重合系であるポリエチレン、ポ

リアロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、フッ素樹脂、ポリメタクリル酸メチル等、重縮合系であるポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド等、重付加系であるポリウレタン等、開環重合系であるポリアセタール等があり、その中でもポリエステルが好ましい。特にその中でも汎用的に用いられているポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、または主としてポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートからなるポリエステル共重合体が好ましい。

【0030】また、溶融状態にある熱可塑性ポリマーが連続重合プロセスの予備重合槽または最終重合槽を経由したポリマーである場合には、該重合槽と開環重合反応槽の間の反応物移液配管に静的混合装置を設置しておき、該装置の直前に分岐管を通じて環状ポリエステルオリゴマーを供給する等の方法が好ましい。また、連続重合プロセスにおける最終重合槽を経由しチップ化した熱可塑性ポリマーまたは既存のチップ化した熱可塑性ポリマーと環状ポリエステルオリゴマーを押出機にて溶融混合しても良い。ここで、押出機は特に限定されるものではないが、従来公知のものとして、1軸型混練機、2軸型混練機、ベント付き混練機等が挙げられる。

【0031】本発明において、耐熱性の向上や色調の改善を目的として、最終的に得られるポリエステルに対して任意の時点で、従来公知のリン化合物やコバルト化合物を添加しても良い。また、本発明において、必要に応じて公知の化合物、例えば艶消しのための無機粒子、酸化防止剤、断熱材、帯電防止剤、紫外線吸収剤等を添加、含有しても良い。

【0032】上記したように、本発明は、ジカルボン酸とジオールとのエステル化反応を行う際のジオール成分/ジカルボン酸成分の仕込みモル比が1.0~1.6となる範囲にある直鎖状ポリエステルオリゴマーを環状ポリエステルオリゴマーの製造に用いることで、従来公知の固相重合プロセスや開環重合プロセスよりも経済的に高重合度ポリエステルを得ることが可能となる。

【0033】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の物性値は以下に述べる方法で測定した。

(1) ポリマーの固有粘度 $[\eta]$

オルソクロロフェノールを溶媒として25℃で測定した。

(2) 直鎖状ポリエステルオリゴマーの平均重合度
液体クロマトグラフにおいて、予め同定した各重合度の低重合体ピーク面積の比率(UV吸収基準：%)から算出した。

【0034】実施例1

主として第1エステル化反応槽、第2エステル化反応槽及び重縮合反応槽の3つの反応槽からなる連続重合装置において、予めテレフタル酸16.6重量部とエチレングリコール8.2重量部を攪拌・調製したスラリーを23.8重量部/時の供給速度で第1エステル化反応槽に供給した。第1エステル化反応槽での平均滞留時間は3時間50分、反応温度250℃、反応圧力 1.013×10^5 Paであり、得られる反応物の平均重合度は3.0であった。この直鎖状ポリエステルオリゴマーを製造する工程を工程1とする。

【0035】この反応物を連続的に抜き出し、環状オリゴマー合成の反応槽に送液した。この反応槽では、溶媒として α -メチルナフタレンを、触媒としてテトライソプロピルチタネートを用いた。該反応槽の平均滞留時間は50分であった。得られた反応物を溶媒除去槽に送液し、 α -メチルナフタレンを除去した後、続いて固体析出槽に送液し、ヘキサンを添加することで、溶媒中に含まれる反応物を析出させた。得られた混合物を、遠心分離・流動床式乾燥機を経由することで、ヘキサンから分離し、環状ポリエステルオリゴマーを得た。この環状ポリエステルオリゴマーを製造する工程を工程2とする。

【0036】さらに、この反応物を連続的に抜き出し、別途製造したポリエチレンテレフタレートチップを混合比がオリゴマー/ポリマー=80/20となるように2軸押出機に供給した。なお、2軸押出機に、開環重合触媒としてテトライソプロピルチタネートを添加した。この2軸押出機の平均滞留時間は10分であり、得られたポリエチレンテレフタレートの固有粘度は1.31であった。この開環重合によりポリエステルの製造する工程を工程3とする。

【0037】実施例2

主として第1エステル化反応槽、第2エステル化反応槽及び重縮合反応槽の3つの反応槽からなる連続重合装置において、予めテレフタル酸16.6重量部とエチレングリコール8.2重量部にチタンEDTA(エチレンジアミン4酢酸)錯体を含むエチレングリコール液を最終的に得られるポリエステルに対し、0.002重量部を加えた混合物(ジオール成分/ジカルボン酸成分の仕込みモル比=1.25)を攪拌・調製したスラリーを用い、工程2における溶媒、工程3におけるオリゴマー/ポリマー混合比、ポリマー及び触媒の種類を変更する以外は実施例1と同様にしてポリマーを重合した。得られたポリマーの固有粘度は1.21であり、経済性に優れた時間内にポリマーを製造することができた。

【0038】実施例3

出発原料としてブチレングリコール及びテレフタル酸を用い、反応溶媒、触媒等を変更する以外は実施例1と同様にしてポリマーを重合した。得られたポリマーの固有粘度は1.18であり、経済性に優れた時間内にポリマーを製造することができた。

【0039】実施例4

出発原料としてブチレングリコール及びテレフタル酸を用い、反応溶媒、触媒等を変更する以外は実施例1と同様にしてポリマーを重合した。得られたポリマーの固有粘度は1.05であり、経済性に優れた時間内にポリマーを製造することができた。

【0040】比較例1

本発明外の仕込みモル比にてエステル化反応を行ったため、最終的に得られるポリマーの重合度は低いものとなった。

【0041】比較例2

本発明外の仕込みモル比、出発原料であるブチレングリコール及びジメチルテレフタレートを用いて得られた直鎖状ポリエステルオリゴマーは平均重合度が低く、また塩化テレフタロイルを用いて環状ポリエステルオリゴマーを製造したが、副生物の影響により、連続運転での生産性は大きく低下した。

【0042】

【表1】

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
工程1 (環状オリゴマー合成)	反応条件	原料(ジブチルグリコール/テレフタル酸)	ブチレングリコール/テレフタル酸	ブチレングリコール/テレフタル酸	ブチレングリコール/テレフタル酸	ブチレングリコール/テレフタル酸	ブチレングリコール/テレフタル酸	ブチレングリコール/ジメチルテレフタレート
		仕込みモル比 触媒 [*] (重量%)	1.33 なし	1.25 酢/EDTA触媒 0.002	1.45 TBT	1.35 MBO	1.80 なし	2.50 TBT
		平均滞留時間 (時:分) プロセス形式	3:50 連続重合	3:30 連続重合	4:20 連続重合	4:00 連続重合	4:10 バッチ重合	4:20 バッチ重合
反応物の平均重合度			3.0	3.9	2.8	2.5	1.2	1.9
工程2 (環状オリゴマー合成)	反応条件	溶媒 触媒 [*] 平均滞留時間 (時:分)	α-ナフチル TPT 0:50	α-ナフチル TPT 1:10	α-ナフチル MBO 1:20	α-ナフチル TPT 1:10	α-ナフチル MBO 1:30	塩化テレフタロイルと直鎖状オリゴマーから環状オリゴマーを得ることができたが、副生物の影響により、連続運転での生産性は大きく低下した。
工程3 (開環重合または重合)	反応条件	オリゴマー/モノマー比 (モノマー/モノマー) 触媒 [*] 平均滞留時間 (時:分)	80/20 PET TPT 0:10	70/30 PBT DBO 0:20	50/50 PET TPT 0:10	80/70 PPT TPT 0:10	60/40 PET MBO 0:30	
		ポリマーの固有粘度	1.31	1.21	1.18	1.05	0.58	

*1 触媒: EDTA=エチレンジアミン四酢酸、TBT=トリブチルチン、MBO=モノブチルマロン酸、TPT=トリブチルマロン酸、DBO=ジブチルマロン酸

【0043】

【発明の効果】本発明の環状ポリエステルオリゴマーの

製造方法により、従来公知の製造方法に比べ、より経済的に高重合度ポリエステルを得ることが可能となる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J029 AA03 AB04 AD01 AE01 AE02
AE03 BA02 BA03 BA04 BA05
BA09 BA10 BD06A BD07A
BF09 BF25 CA02 CA06 CA09
CB04A CB05A CB06A CC05A
CD03 EA05 EB04A JA061
JB043 JB131 JB171 JC751
JF321 JF371 KB02 KB05
KD01 KE03 KE05 KE07 KE09
LA02 LA05